

**Title**

Production of base oil from hydrocarbon material for lubricant, involves hydrogenating, isomerizing paraffin in charging material in presence of noble metal, and treating effluent formed by contact de-paraffin process

**Patent Data**

**Patent Family**

JP2000345171 A 20001212 DW2001-14 C10G-045/62 16p \* AP: 2000JP-0132789 20000501  
CZ200001570 A3 20010314 DW2001-17 C10G-045/62 FD: FR2792946 AP: 2000CZ-0001570 20000428  
**NL1015035** C2 20010212 DW2001-21 C10G-045/62 AP: 2000NL-1015035 20000427  
KR2000071875 A 20001125 DW2001-31 C10G-049/02 AP: 2000KR-0023056 20000429  
FR2805542 A1 20010831 DW2001-53 C10G-069/02 AP: 2000FR-0002363 20000224  
US6602402 B1 20030805 DW2003-53 C10G-065/12 AP: 2000US-0562286 20000501  
ES2190303 A1 20030716 DW2003-56 C10G-047/14 AP: 2000ES-0001085 20000427  
ES2190303 B1 20050216 DW2005-15 C10G-047/14 AP: 2000ES-0001085 20000427

**Priority n°** 2000FR-0002363 20000224; 1999FR-0005496 19990429

**Covered countries** 7

**Publications count** 8

**Abstract**

**Basic Abstract**

JP2000345171 A NOVELTY - Hydrogenation and isomerization of at least one part of n-paraffin in a charging material containing sulfur, nitrogen, metal and oxygen are performed simultaneously in the presence of a noble metal catalyst deposited on an amorphous acid support to obtain a base oil. Effluent from the above process is subjected to contact de-paraffination in the presence of a hydrogenation-dehydrogenation component and/or molecular sieve.

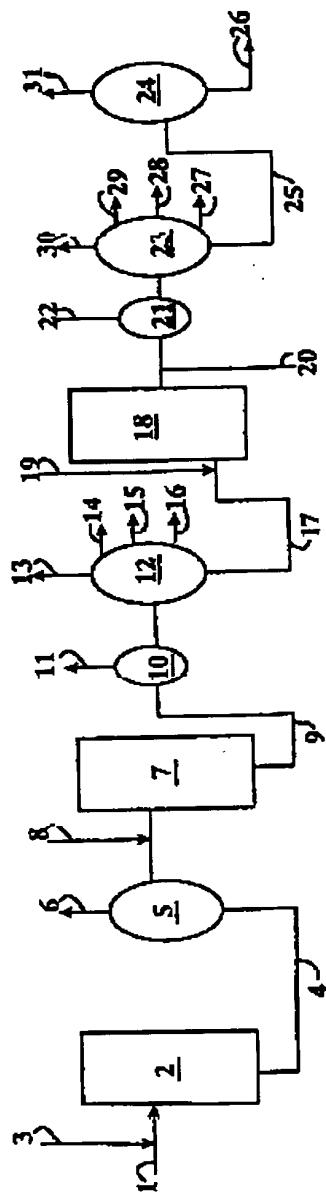
DETAILED DESCRIPTION - Hydrogenation and isomerization of a charging material containing n-paraffin, less than 1000 weight ppm of sulfur, less than 200 weight ppm of nitrogen, less than 50 weight ppm of metal and 0.2 wt.% or less of oxygen are carried out simultaneously in presence of 20% of a noble metal catalyst deposited on an amorphous acid support. Effluent from the above process is subjected to contact de-paraffination in the presence of a hydrogenation-dehydrogenation component and/or a molecular sieve.

USE - The base oil produced is used as a lubricating oil for modernistic apparatus, motor vehicles and tracks.

ADVANTAGE - The base oil has high viscosity index and low pour point, low volatility and good UV stability.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the flow sheet of the production of the base oil. (Dwg.1/3)

**Drawing**



**Patentee, Inventor**

Patent assignee (INSF) INST FRANCAIS DU PETROLE  
Inventor(s) BENAZZI E; CSERI T; GUERET C; KASZTELAN S; MARCHAL-GEORGE N; MARION P; MARCHAL GN

**IPC**

C10G-045/62 C10G-047/14 C10G-049/02 C10G-065/12 C10G-069/02 B01J-023/42 B01J-023/44 B01J-027/13 B01J-029/068  
B01J-029/67 C10G-007/00 C10G-035/085 C10G-035/095 C10G-045/02 C10G-045/64 C10G-065/00 C10G-065/04 C10G-067/02  
C10G-071/00 C10G-073/02

**Accession Codes**

Number 2001-129395 [14]  
Related 2001-001274  
Sec. No. C2001-039054

**Codes**

Manual Codes CPI: H04-A10 H04-E08 H04-E11 H04-F02A H04-F02E H07-A N01-D02 N02-F02  
Derwent Classes H04 H07  
Updates Codes  
Basic update code 2001-14  
Equiv. update code 2001-17; 2001-21; 2001-31; 2001-53; 2003-53; 2003-56; 2005-15

**Others...**

CPIM Thomson Derwent  
UP4 2001-03  
UE4 2001-04; 2001-06; 2001-09; 2003-08; 2003-09; 2005-03



Bureau voor de  
Industriële Eigendom  
Nederland

(11) 1015035

(12) C OCTROOI<sup>20</sup>

- (21) Aanvraag om octrooi: 1015035  
(22) Ingediend: 27.04.2000

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
**C10G45/62, B01J27/13, B01J29/068,  
C10G65/00**

- (30) Voorrang:  
29.04.1999 FR 9905496  
24.02.2000 FR 0002363
- (41) Ingeschreven:  
31.10.2000 I.E. 2001/01
- (47) Dagtekening:  
12.02.2001
- (45) Uitgegeven:  
02.04.2001 I.E. 2001/04

- (73) Octrooihouder(s):  
**Institut Francais du Petrole te Rueil-Malmaison  
Cedex, Frankrijk (FR)**
- (72) Uitvinder(s):  
**Eric Benazzi te Chatou (FR)  
Nathalie Marchal-George te Saint Genis Laval  
(FR)  
Tivadar Cseri te Courbevoie (FR)  
Pierre Marion te Antony (FR)  
Christophe Gueret te St. Romain en Gal (FR)  
Slavik Kasztelan te Rueil Malmaison (FR)**
- (74) Gemachtigde:  
**Drs. F. Barendregt c.s. te 2280 GE Rijswijk.**

- (54) **Flexibel proces voor de productie van basisoliën en destillatieproducten door een omzetting-hydroisomerisatie op een weinig gedispergeerde katalysator, gevolgd door een katalytische ontparaffinering.**
- (57) De uitvinding heeft betrekking op een verbeterde werkwijze voor de vervaardiging van basisoliën met een zeer hoge kwaliteit en gelijktijdige productie van gemiddelde destillatieproducten met hoge kwaliteit, die de opeenvolgende trappen omvat van hydroisomerisatie en katalytische ontparaffinering. De hydroisomerisatie vindt plaats in aanwezigheid van een katalysator die tenminste een edelmetaal afgezet op een amorf drager bevat, waarbij de dispersie een metaal kleiner is dan 20%. Bij voorkeur is de drager een amorf siliciumoxide-aluminiumoxide. De katalytische ontparaffinering vindt plaats in aanwezigheid van een katalysator die tenminste een hydro-dehydrogenerend element (groep VIII) en tenminste een moleculaire zeef (bij voorkeur zeoliet) bevat. Bij voorkeur wordt de zeef gekozen uit het zeoliet NU-10, EU-1, EU-13 en ferrieriet.

NL C 1015035

De inhoud van dit octrooi wijkt af van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en). De oorspronkelijk ingediende stukken kunnen bij het Bureau voor de Industriële Eigendom worden ingezien.

Korte aanduiding: Flexibel proces voor de productie van basisoliën en destillatieproducten door een omzetting-hydroisomerisatie op een weinig gedispergeerde katalysator, gevolgd door een katalytische ontparaffinering.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een verbeterd proces voor de bereiding van basisoliën met zeer hoge kwaliteit d.w.z. die een hoge viscositeitsindex (VI), een goede UV stabiliteit en een laag vloeipunt bezitten, uitgaande van  
5 koolwaterstofvoedingen (en bij voorkeur uitgaande van koolwaterstofvoedingen die afkomstig zijn van het Fischer-Tropsch procédé of uitgaande van resten van het hydrokraken), met eventueel gelijktijdig de productie van gemiddelde destillatieproducten (bijvoorbeeld gasoliën, kerosine) van zeer hoge kwaliteit, d.w.z.  
10 die een laag vloeipunt en een hoge cetaanindex bezitten.

Stand van de techniek

Smeermiddelen van hoge kwaliteit zijn van het allergrootste belang voor de goede werking van moderne machines, auto's, en vrachtwagens.

15 Deze smeermiddelen worden vaak verkregen door een opeenvolging van raffinagetrappen die de verbetering mogelijk maken van de eigenschappen van een aardoliefractie. In het bijzonder een behandeling van de zware aardoliefracties met grote hoeveelheden lineaire of weinig vertakte alkanen is noodzakelijk om basisoliën 20 van goede kwaliteit te verkrijgen en met de best mogelijke rendementen, door een bewerking die het verwijderen van de lineaire of weinig vertakte alkanen beoogt, van voedingen die daarna worden toegepast als basisoliën.

De alkanen met hoog molecuulgewicht die lineair of zeer 25 weinig vertakt zijn en die aanwezig zijn in de oliën leiden namelijk tot hoge vloeipunten en derhalve tot stollingsverschijnselen voor toepassingen bij lage temperatuur. Om de waarden van de vloeipunten te verminderen moeten deze lineaire alkanen die niet of weinig vertakt zijn geheel of gedeeltelijk 30 worden verwijderd.

Een ander middel is de katalytische behandeling in aanwezigheid of in afwezigheid van waterstof en, rekening houdende

met hun vormselectiviteit, behoren de zeolieten tot de meest toegepaste katalysators.

Katalysators op basis van zeolieten zoals ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35 en ZSM-38 zijn beschreven voor hun toepassing in deze processen. Alle momenteel bij de hydroisomerisatie toegepaste katalysators zijn van het bifunctionele type die een zure functie met een hydrogenerende functie combineren. De zure functie wordt verkregen door de dragers met grote oppervlakken ( $150$  tot  $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  in het algemeen) die een oppervlaktezuurheid bezitten, zoals de gehalogeneerde (in het bijzonder gechloreerde of gefluorideerde) aluminiumoxides, de fosforhoudende aluminiumoxides, de combinaties van borium- en aluminiumoxiden, de amorfie siliciumoxiden-aluminiumoxiden en de siliciumoxide-aluminiumoxiden. De hydrogenerende functie wordt ofwel verkregen door een of meer metalen uit groep VIII van het Periodiek Systeem der Elementen, zoals ijzer, kobalt, nikkel, ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium en platina, ofwel door een combinatie van tenminste een metaal uit groep VI zoals chroom, molybdeen en wolfraam en tenminste een metaal uit groep VIII.

Het evenwicht tussen de twee zure en hydrogenerende functies is de basisparameter die de activiteit en de selectiviteit van de katalysator regelt. Een geringe zuurfunctie en sterke hydrogenerende functie geven voor de isomerisatie weinig actieve en selectieve katalysators terwijl een krachtige zuurfunctie en geringe hydrogenerende functie voor het kraken zeer werkzame en selectieve katalysators geven. Een derde mogelijkheid is het toepassen van een sterke zuurfunctie en een sterke hydrogenerende functie om een zeer werkzame doch eveneens zeer selectieve katalysator voor de isomerisatie te verkrijgen. Het is derhalve mogelijk, door zorgvuldige keuze van elk der functies, om het samenstel van activiteit/selectiviteit van de katalysator aan te passen.

Aanvraagster stelt derhalve voor, volgens de in de uitvinding beschreven werkwijze, om gelijktijdig met gemiddelde destillatieproducten van zeer goede kwaliteit, basisoliën met VI en vloeipunt te produceren die tenminste gelijk zijn aan die welke worden verkregen met een proces van hydroraffinage en/of hydrokraken.

Oogmerk van de uitvinding

Aanvraagster heeft zich ingespannen om de toepassing te onderzoeken van een verbeterde werkwijze voor de vervaardiging van smeeroliën met zeer hoge kwaliteit en gemiddelde destillatieproducten met hoge kwaliteit uitgaande van koolwaterstofvoedingen en bij voorkeur uitgaande van koolwaterstofvoedingen die afkomstig zijn van het Fischer-Tropsch proces of uitgaande van residuen van het hydrokraken.

De onderhavige uitvinding heeft derhalve betrekking op een opeenvolging van processen voor de gezamenlijke vervaardiging van basisoliën met zeer hoge kwaliteit en gemiddelde destillatieproducten (in het bijzonder gasoliën) met zeer hoge kwaliteit uitgaande van aardoliefracties. De verkregen oliën bezitten een hoge viscositeitsindex (VI), een geringe vluchtigheid, een goede UV stabiliteit en een laag vloeipunt.

Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor de productie van oliën uitgaande van een koolwaterstofvoeding (waarvan bij voorkeur tenminste 20 vol.% een kookpunt van tenminste 340°C bezit), waarbij deze werkwijze de volgende opeenvolgende trappen omvat:

(a) omzetting van de voeding met gelijktijdige hydroisomerisatie van tenminste een gedeelte van de n-alkanen van de voeding, waarbij deze voeding een zwavelgehalte lager dan 1000 gew. dpm, een stikstofgehalte lager dan 200 gew.dpm, een gehalte aan metalen lager dan 50 gew.dpm, een zuurstofgehalte van ten hoogste 0,2 gew.% (waarbij bij voorkeur deze trap wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 200-500°C, onder een druk van 2-25 MPa, met een ruimtelijke snelheid van 0,1-10 uur<sup>-1</sup>, in aanwezigheid van waterstof, met een gehalte dat in het algemeen ligt tussen 100-2000 1H<sub>2</sub>/l voeding) bezit, in aanwezigheid van een katalysator die tenminste een edelmetaal afgezet op een amorfie zure drager bevat, waarbij de dispersie aan edelmetaal lager is dan 20%.

(b) katalytische ontparaffinering van tenminste een gedeelte van het uit trap a) afkomstige effluent, (bij voorkeur uitgevoerd bij een temperatuur van 200-500°C, onder een druk van 1-25 MPa, met een snelheid per volumedeel per uur van 0,05-50 uur<sup>-1</sup>, in aanwezigheid van 50-2000 l waterstof/l effluent dat binnenkomt in trap b)), in aanwezigheid van een katalysator die tenminste een hydro-dehydrogenerend element en tenminste een moleculaire zeef omvat.

Trap (a) wordt derhalve eventueel voorafgegaan door een behandelingstrap met waterstof die in het algemeen wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 200-450°C, onder een druk van 2-25 MPa, met een ruimtelijke snelheid van 0,1-6 uur<sup>-1</sup>, in aanwezigheid van 5 waterstof in een volumeverhouding van waterstof/koolwaterstof van 100-2000 l/l, en in aanwezigheid van een amorf katalysator die tenminste een metaal uit groep VIII en tenminste een metaal uit groep VI B omvat.

Het gehele effluent dat afkomstig is uit trap (a) kan worden 10 gevoerd in trap (b). Trap (a) wordt eventueel gevuld door een scheiding van de lichte gassen van het effluent dat is verkregen na afloop van trap (a).

Bij voorkeur wordt het effluent dat afkomstig is van de 15 omzetting-hydroisomerisatiebehandeling onderworpen aan een destillatietrap (bij voorkeur atmosferisch) om de verbindingen die een kookpunt lager dan 340°C (gas, benzine, kerosine, gasolie) te scheiden van de producten die een beginkookpunt hoger dan tenminste 340°C bezitten en die het residu vormen. Men scheidt aldus in het algemeen tenminste een fractie van een gemiddeld destillatieproduct 20 af dat een vloeipunt van ten hoogste -20°C, en een cetaanindex van tenminste 50 bezit.

Trap (b) van het katalytisch ontparaffineren wordt dan toegepast op tenminste het residu na afloop van de destillatie dat 25 verbindingen bevat met een kookpunt hoger dan tenminste 340°C. In een andere uitvoeringsvorm van de uitvinding wordt het uit trap (a) afkomstige effluent niet gedestilleerd voor het toepassen van trap (b). Ten hoogste wordt het onderworpen aan een afscheiding van tenminste een gedeelte van de lichte gassen (door flitsverdampen...) en wordt het daarna onderworpen aan de katalytische 30 ontparaffinering.

Bij voorkeur wordt trap (b) uitgevoerd met een katalysator die tenminste een moleculaire zeef bevat waarvan het microporeuze systeem tenminste een voornaamste type van kanalen bezit met openingen van poriën die 9 of 10 atomen T bezitten, waarbij T wordt 35 gekozen uit de groep, bestaande uit Si, Al, P, B, Ti, Fe, Ga, afgewisseld met een zelfde aantal zuurstofatomen, waarbij de afstand tussen twee openingen van toegankelijke poriën en die 9 of 10 atomen T omvatten ten hoogste gelijk is aan 0,75 nm, en waarbij de zeef met de n-decaantest een 2-methylnonaan/5-40 methylnonaanverhouding groter dan 5 bezit.

Met voordeel wordt het effluent dat afkomstig is van de ontparaffineringsbehandeling onderworpen aan een destillatietrap die met voordeel een atmosferische destillatie en een destillatie onder vacuüm omvat om tenminste een oliefractie met een kookpunt 5 hoger dan tenminste 340°C af te scheiden. Het bezit meestal een vloeipunt lager dan -10°C en een VI groter dan 95, een viscositeit bij 100°C van tenminste 3cSt (ofwel 3 mm<sup>2</sup>/s). Deze destillatietrap is essentieel omdat er geen destillatie plaatsvindt tussen de trappen (a) en (b).

10 Met voordeel wordt het effluent dat afkomstig is van de ontparaffineringsbehandeling, dat eventueel gedestilleerd is, onderworpen aan een hydrofinishingbehandeling.

Nadere beschrijving van de uitvinding

De werkwijze volgens de uitvinding omvat de volgende trappen:

15 De voeding

De koolwaterstofvoeding waaruit de oliën en eventueel de gemiddelde destillatieproducten met hoge kwaliteit, worden verkregen bevat bij voorkeur tenminste 20 vol.% verbindingen die koken boven 340°C, bij voorkeur bij tenminste 350°C en met voordeel 20 bij tenminste 380°C. Dit betekent niet dat het kookpunt 380°C en meer is, doch 380°C of meer.

25 De voeding bevat n-alkanen. Bij voorkeur is de voeding een effluent dat afkomstig is van een Fischer-Tropsch eenheid. Zeer verschillende voedingen kunnen worden behandeld volgens de werkwijze.

De voeding kan eveneens bijvoorbeeld bestaan uit vacuüm destillatieproducten die afkomstig zijn van de directe destillatie van het ruwe product of van omzettingseenheden zoals de FCC, de verkoosser of de viscositeitsverminderingseinrichting, of afkomstig 30 van eenheden voor de extractie van aromatische verbindingen, of afkomstig van de behandeling met waterstof of de omzetting met waterstof van RAT (atmosferische residuen) en/of RSV (vacuüm residuen), of eveneens kan de voeding bestaan uit een gedesaftteerde olie, of eveneens een residu van het hydrokraken, 35 bijvoorbeeld afkomstig van DSV of elk mengsel van de eerder genoemde voedingen. De bovenstaande lijst is niet beperkend.

In het algemeen bezitten de voedingen die geschikt zijn als oliën een beginkookpunt dat hoger is dan tenminste 340°C en nog beter groter dan tenminste 370°C.

De in trap (a) van omzetting-hydroisomerisatie toegevoerde voeding moet geschikt zijn. Wij verstaan onder geschikte voeding de voedingen waarvan het zwavelgehalte lager is dan 1000 gew.dpm en bij voorkeur lager dan 500 gew.dpm en nog meer bij voorkeur lager 5 dan 300 gew.dpm of beter dan 200 gew.dpm. Het stikstofgehalte is lager dan 200 gew.dpm en bij voorkeur lager dan 100 gew.dpm en nog meer bij voorkeur lager dan 50 gew.dpm. Het gehalte aan metalen van de voeding zoals nikkel en vanadium is bijzonder laag d.w.z. lager 10 dan 50 gew.dpm en met meer voordeel lager dan 10 gew.dpm, of beter lager dan 2 gew.dpm.

Wanneer de hoeveelheden aan onverzadigde of zuurstofhoudende producten kunnen leiden tot een zeer belangrijke desactivering van het katalytische systeem zal de voeding (bijvoorbeeld afkomstig van het Fischer-Tropsch proces), voordat hij binnenkomt in de hydroisomerisatiezone, worden onderworpen aan een behandeling met waterstof in een zone voor de behandeling met waterstof. Men laat waterstof reageren met de voeding in aanraking met een katalysator voor de behandeling met waterstof waarvan de functie is het verminderen van het gehalte aan onverzadigde en zuurstofbevattende koolwaterstofmoleculen (bijvoorbeeld gevormd tijdens de Fischer-Tropsch synthese). Het zuurstofgehalte wordt aldus verminderd tot ten hoogste 0,2 gew.%.

Wanneer de te behandelen voeding niet geschikt is in de hierboven bepaalde zin, wordt het onderworpen gedurende een eerste periode aan een voorafgaande behandelingstrap met waterstof, waarbij het in aanraking wordt gebracht, in aanwezigheid van waterstof, met tenminste een katalysator die een amorf drager en tenminste een metaal omvat dat een hydro-dehydrogenerende functie bezit die wordt gewaarborgd door bijvoorbeeld tenminste een element uit groep VI B en tenminste een element uit groep VIII, bij een temperatuur die ligt tussen 200 en 450°, bij voorkeur 250-450°, met voordeel 330-450°C of 360-420°C, onder een druk tussen 5 en 25 MPa of beter lager dan 20 MPa, bij voorkeur tussen 5 en 20 MPa, waarbij de ruimtelijke snelheid ligt tussen 0,1 en 6  $\text{uur}^{-1}$ , bij voorkeur 0,3-3  $\text{uur}^{-1}$ , en de toegevoerde hoeveelheid waterstof zodanig is dat de volumeverhouding van waterstof/koolwaterstof ligt tussen 100 en 2000 l/l.

De drager is in het algemeen op basis van (bestaat bij voorkeur voornamelijk uit) amorf aluminiumoxide of siliciumoxide-aluminiumoxide; het kan eveneens boriumoxide, magnesiumoxide,

zirkoonoxide, titaanoxide of een combinatie van deze oxiden bevatten. De hydro-dehydrogenerende functie wordt bij voorkeur vervuld door tenminste een metaal of metaalverbinding uit de groepen VIII en VI B, bij voorkeur gekozen uit molybdeen, wolfraam, 5 nikkel en kobalt.

Deze katalysator zal met voordeel fosfor kunnen bevatten; het is namelijk in de techniek bekend dat de verbinding twee voordelen verleent aan katalysators voor de behandeling met waterstof: een bereidingsgemak tijdens in het bijzonder het impregneren van de 10 oplossingen van nikkel en molybdeen, en een betere hydrogeneringswerkzaamheid.

De katalysators die de voorkeur verdienen zijn NiMo en/of NiW katalysators op aluminiumoxide, evenals de NiMo en/of NiW katalysators op aluminiumoxide dat is gedoteerd met tenminste een 15 element uit de groep van atomen, bestaande uit fosfor, borium, silicium en fluor, of eveneens de NiMo en/of NiW katalysators op siliciumoxide-aluminiumoxide, of op siliciumoxide-aluminiumoxide-titaanoxide dat al dan niet gedoteerd is met tenminste een element uit de groep van atomen, bestaande uit fosfor, borium, fluor en 20 silicium.

De totale concentratie aan oxiden van metalen uit de groepen VI B en VIII ligt tussen 5 en 40 gew.% en bij voorkeur tussen 7 en 30% en de gew.verhouding, uitgedrukt in metaaloxide tussen metaal (of metalen) van groep VI op metaal (of metalen) van groep VIII 25 ligt bij voorkeur tussen 20 en 1,25 en nog meer bij voorkeur tussen 10 en 2. De concentratie aan fosforoxide  $P_2O_5$  zal lager zijn dan 15 gew.% en bij voorkeur dan 10 gew.%.

Het verkregen product na afloop van de behandeling met waterstof wordt indien nodig onderworpen aan een tussenliggende 30 afscheiding van water ( $H_2O$ ),  $H_2S$  en  $NH_3$ , om de hoeveelheden water,  $H_2S$  en  $NH_3$  te brengen op waarden die respectievelijk lager zijn dan ten hoogste 100 dpm, 200 dpm, 50 dpm in de in trap (a) toegevoerde voeding. Men kan in dit opzicht een eventuele afscheiding overwegen 35 van de producten die een kookpunt lager dan 340°C bezitten om in trap (a) slechts een residu te behandelen.

Wanneer een residu van het hydrokraken wordt behandeld, dan werkt men in aanwezigheid van een voeding die reeds was onderworpen aan een behandeling met waterstof en hydrokraken. De geschikte voeding kan dan direct worden behandeld in trap (a).

In het algemeen heeft het hydrokraken plaats op een zeolietkatalysator, op basis van meestal zeoliet Y, en in het bijzonder van gedesalumineerde zeolieten Y.

De katalysator bevat eveneens tenminste een niet-edelmetaal 5 uit groep VIII en tenminste een metaal uit groep VI B.

Trap (a): Hydroisomerisatie-omzetting

De katalysator

Trap (a) vindt plaats in aanwezigheid van waterstof en in aanwezigheid van een bifunctionele katalysator die tenminste een 10 edelmetaal afgezet op een amorf zure drager omvat, waarbij de dispersie aan edelmetaal lager is dan 20%.

In deze trap ondergaan de n-alkanen in aanwezigheid van een bifunctionele katalysator een isomerisatie, daarna eventueel een hydrokraken om respectievelijk te komen tot de vorming van 15 isoalkanen en van lichtere kraakproducten zoals gasoliën en kerosine.

Bij voorkeur vormt de fractie van deeltjes van edelmetaal die een doorsnede kleiner dan 2 nm bezitten ten hoogste 2 gew.% van het edelmetaal dat is afgezet op de katalysator.

20 Met voordeel bezitten tenminste 70% (bij voorkeur tenminste 80%, en nog beter tenminste 90%) van de deeltjes van edelmetaal een doorsnede groter dan 4 nm (percentage van het aantal).

De drager is amorf, hij bevat geen moleculaire zeef; de katalysator bevat evenmin moleculaire zeef.

25 De zure drager kan worden gekozen uit de groep, bestaande uit siliciumoxide-aluminiumoxide, boriumoxide, een zirkoonoxide alleen of een onderling mengsel of een mengsel met een matrix (niet zuur bij voorbeeld).

30 De amorf zure drager wordt in het algemeen gekozen uit de groep, bestaande uit een siliciumoxide-aluminiumoxide, een gehalogeneerd aluminiumoxide (bij voorkeur gefluorideerd), een aluminiumoxide dat is gedoteerd met silicium (afgezet silicium), een mengsel van aluminiumoxide-titaanoxide, een gesulfateerd zirkoonoxide, een met wolfraam gedoteerd zirkoonoxide, en hun 35 mengsels onderling of met tenminste een amorf matrix die wordt gekozen uit de groep, bestaande uit aluminiumoxide, titaanoxide, siliciumoxide, boriumoxide, magnesiumoxide, zirkoonoxide, klei bijvoorbeeld.

De dragers die de voorkeur verdienen zijn amorf siliciumdioxide-40 aluminiumoxide en siliciumoxide-aluminiumoxide-titaanoxide (amorf).

De mate van zuurgraad is de deskundige bekend. Het kan bijvoorbeeld tot stand komen door in de temperatuur geprogrammeerde desorptie (TPD) met ammoniak, door infraroodmeting van geabsorbeerde moleculen (pyridine, CO...), katalytische test van het kraken of kraken met waterstof op het model molecuul....

Een voorkeurskatalysator, volgens de uitvinding omvat (bij voorkeur en bestaat voornamelijk uit) 0,05 tot 10 gew.% van tenminste een edelmetaal uit groep VIII, afgezet op een amorf drager van siliciumoxide-aluminiumoxide.

10 De eigenschappen van de katalysator zijn in het bijzonder:

Gehalte aan siliciumoxide: De drager die bij voorkeur wordt toegepast voor de bereiding van de katalysator die wordt beschreven in het kader van dit octrooischrift bestaat uit siliciumoxide  $\text{SiO}_2$  en aluminiumoxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , vanaf de synthese. Het gehalte aan siliciumoxide van de drager, uitgedrukt in gew.percentage, ligt in het algemeen tussen 1 en 95%, met voordeel tussen 5 en 95% en bij voorkeur tussen 10 en 80% en met nog meer voorkeur tussen 20 en 70%, bijvoorbeeld tussen 22 en 45%. Dit gehalte wordt goed gemeten met behulp van röntgenfluorescentie.

20 Aard van het edelmetaal: Voor dit bijzondere reactietype wordt de metaalfunctie verschaft door tenminste een edelmetaal uit groep VIII van het Periodiek Systeem der Elementen en meer in het bijzonder platina en/of palladium.

Gehalte aan edelmetaal: Het gehalte aan edelmetaal, uitgedrukt in gew.% metaal ten opzichte van de katalysator, ligt tussen 0,05 en 10, en meer bij voorkeur tussen 0,1 en 5.

Dispersie van het edelmetaal: De dispersie, die de fractie van het voor het reactiemiddel toegankelijke metaal ten opzichte van de totale hoeveelheid metaal van de katalysator weergeeft, kan bijvoorbeeld worden gemeten door  $\text{H}_2/\text{O}_2$  titratie. Het metaal wordt tevoren gereduceerd d.w.z. dat het wordt onderworpen aan een behandeling onder een waterstofstroom bij hoge temperatuur onder zodanige omstandigheden dat alle atomen van platina die toegankelijk zijn voor waterstof worden omgezet in metallische vorm. Vervolgens wordt een stroom zuurstof toegevoerd onder geschikte uitvoeringsomstandigheden zodat alle atomen van gereduceerd platina die toegankelijk zijn voor zuurstof worden geoxideerd in de  $\text{PtO}_2$  vorm. Door het verschil te berekenen tussen de toegevoerde hoeveelheid zuurstof en de wegstromende hoeveelheid zuurstof, komt men tot de verbruikte hoeveelheid zuurstof; aldus

kan men dan uit deze laatste waarde de hoeveelheid platina die toegankelijk is voor zuurstof afleiden. De dispersie is dan gelijk aan de verhouding van de hoeveelheid platina die toegankelijk is voor zuurstof tot de totale hoeveelheid platina van de katalysator.

- 5 In ons geval is de dispersie lager dan 20%, zij is in het algemeen groter dan 1% of beter dan 5%.

Grootte van de deeltjes, gemeten met transmissie-elektronenmicroscopie: Om de grootte en de verdeling van de metaaldeeltjes te bepalen hebben wij de transmissie-elektronenmicroscopie gebruikt.

- 10 Na bereiding werd het monster van de katalysator fijngewreven in een mortier van agaat, daarna werd het gedispergeerd in ethanol met ultrasone trillingen. Monsters van verschillende plaatsen die het mogelijk maken om een goede representativiteit van de grootte te waarborgen werden genomen en afgezet op een koperen rooster dat was  
15 bedekt met een dunne koolstoffilm. De roosters werden vervolgens gedroogd met lucht onder een infrarood lamp voordat zij werden gebracht in de microscoop voor de waarneming. Om de gemiddelde grootte van de deeltjes van edelmetaal te schatten, werden enkele honderden metingen uitgevoerd uitgaande van enkele tientallen  
20 clichés. Het stelsel van deze metingen maakt het mogelijk om een verdelingshistogram te maken van de grootte van de deeltjes. Aldus hebben wij nauwkeurig de hoeveelheid deeltjes kunnen schatten die overeenkomt met elk grootte-gebied van de deeltjes.

Verdeling van het edelmetaal: De verdeling van het edelmetaal

- 25 geeft de verspreiding weer van het metaal in de katalysatorkorrel, waarbij het metaal goed of slecht kan zijn gedispergeerd. Aldus is het mogelijk om slecht verdeeld platina te verkrijgen (bijvoorbeeld waargenomen in een kroon waarvan de dikte duidelijk kleiner is dan de straal van de korrel) doch goed gedispergeerd, d.w.z. dat alle  
30 platina atomen, geplaatst in de kroon, toegankelijk zullen zijn voor de reactiemiddelen. In ons geval is de verdeling van het platina goed d.w.z. dat het profiel van het platina, gemeten volgens de methode van de microsonde van Castaing, een verdelingscoëfficiënt bezit groter dan 0,1, met voordeel groter dan  
35 0,2 en bij voorkeur groter dan 0,5.

BET Oppervlak: Het BET oppervlak van de drager ligt in het algemeen tussen  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  en  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  en bij voorkeur tussen  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  en  $450 \text{ m}^2/\text{g}$  en voor de dragers op basis van siliciumoxide-aluminiumoxide, met nog meer voorkeur tussen  $310 \text{ m}^2/\text{g}$  en  $450 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Globaal poriënvolume van de drager: Voor de dragers op basis van siliciumoxide-aluminiumoxide is het in het algemeen kleiner dan 1,2 ml/g en ligt bij voorkeur tussen 0,3 en 1,1 ml/g en met nog meer voordeel kleiner dan 1,05 ml/g.

5 De bereiding en vorming van het siliciumoxide-aluminiumoxide en van elke drager vindt in het algemeen plaats volgens gebruikelijke methoden die de deskundige bekend zijn. Met voordeel kan men, voorafgaande aan het impregneren van het metaal, de drager onderwerpen aan calcinering zoals bijvoorbeeld een  
10 warmtebehandeling bij 300-750°C (bij voorkeur 600°C) gedurende een periode die ligt tussen 0,25 en 10 uren (bij voorkeur 2 uren) onder 0-30 vol.% waterdamp (bij voorkeur ongeveer 7,5% voor een siliciumoxide-aluminiumoxide).

Het metaalzout wordt toegevoegd volgens een der gebruikelijke  
15 methoden die wordt toegepast om het metaal af te zetten (bij voorkeur platina) op het oppervlak van een drager. Een der voorkeursmethoden is het droog impregneren, dat bestaat uit het toevoegen van het metaalzout in een hoeveelheid oplossing die gelijk is aan het poriënvolume van de te impregneren  
20 katalysatormassa. Voor de reductiebewerking en ter verkrijging van de verdeling in grootte van de metaaldeeltjes, wordt de katalysator onderworpen aan een calcinering onder vochtige lucht bij 300-750°C (bij voorkeur 550°C gedurende 0,25-10 uren (bij voorkeur 2 uren)). De partiële H<sub>2</sub>O druk tijdens het calcineren is bijvoorbeeld 0,05  
25 bar tot 0,50 bar (bij voorkeur 0,15 bar). Andere bekende behandelmethoden die het verkrijgen van de dispersie lager dan 20% mogelijk maken, zijn in het kader van de uitvinding geschikt.

In deze trap (a) gaat de omzetting meestal vergezeld van een hydroisomerisatie van de alkanen. Het proces bezit het voordeel van  
30 de flexibiliteit: afhankelijk van de omzettingsgraad wordt de productie meer gericht op de oliën of de gemiddelde destillatieproducten. De omzetting varieert in het algemeen tussen 5-90%.

Voor de toepassing in de hydroisomerisatie-omzettungsreactie  
35 wordt het in de katalysator aanwezige metaal gereduceerd. Een van de methoden die de voorkeur verdienen voor het uitvoeren van de reductie van het metaal is de behandeling onder waterstof bij een temperatuur die ligt tussen 150°C en 650°C en een totale druk die ligt tussen 0,1 en 25 MPa. Een reductie bestaat bijvoorbeeld uit  
40 een constante temperatuur van 150°C gedurende 2 uren, daarna een

temperatuursstijging tot 450°C met een snelheid van 1°C/min, daarna een periode van 2 uren op 450°C; gedurende deze gehele reductietrap is het waterstofdebiet 1000 l waterstof/l katalysator. Wij merken eveneens op dat elke ex-situ reductiemethode geschikt is.

5 De uitvoeringsomstandigheden waaronder deze trap (a) wordt uitgevoerd zijn belangrijk.

De druk zal in het algemeen worden gehandhaafd tussen 2 en 25 MPa (meestal tenminste 5 MPa) en bij voorkeur 2 (of 3) tot 20 MPa en met voordeel 2 tot 18 MPa, de ruimtelijke snelheid zal 10 gewoonlijk liggen tussen 0,1 uur<sup>-1</sup> en 10 uur<sup>-1</sup> en bij voorkeur tussen 0,2 en 10 uur<sup>-1</sup> en met voordeel tussen 0,1 of 0,5 uur<sup>-1</sup> en 5,0 uur<sup>-1</sup>, en het waterstofgehalte ligt met voordeel tussen 100 en 2000 l waterstof per liter voeding en bij voorkeur tussen 150 en 1500 l waterstof per liter voeding.

15 De in deze trap toegepaste temperatuur ligt meestal tussen 200 en 500°C (of 450°C) en bij voorkeur van 250°C tot 450°C, doelmatig van 300 tot 450°C, en met nog meer voordeel groter dan 340°C, bijvoorbeeld tussen 320-450°C.

20 De trappen van de behandeling met waterstof en van de hydroisomerisatie-omzetting kunnen worden uitgevoerd met twee soorten katalysators in (twee of meer) verschillende reactors, of/en met tenminste twee katalytische bedden die zijn geplaatst in eenzelfde reactor.

25 Het gebruik van de hieronder in trap (a) beschreven katalysator heeft het vergroten van de viscositeitsindex (VI) tot gevolg. Meer in het algemeen neemt men waar dat de vergroting van de VI tenminste twee punten is, waarbij de VI worden gemeten met een voeding (residu) dat is ontparaffineerd met oplosmiddel en met het product dat afkomstig is van trap (a) dat eveneens is 30 ontparaffineerd met oplosmiddel, ten behoeve van een temperatuur van het vloeipunt die ligt tussen -15 en -20°C. Men verkrijgt in het algemeen een vergroting van de VI van tenminste 5 punten, en meestal meer dan 5 punten, bijvoorbeeld 10 punten of meer dan 10 punten.

35 Het is mogelijk om de vergroting van de VI te regelen, bijvoorbeeld uitgaande van de mate van omzetting. Het zal aldus mogelijk zijn om de productie te optimaliseren voor oliën met hoge VI of voor hogere olieopbrengsten doch met minder hoge VI.

Evenwijdig aan de vergroting van de VI wordt meestal een 40 verlaging van het vloeipunt verkregen die kan gaan van enkele

graden tot 10-15°C of meer (bijvoorbeeld 25°C). De omvang van de verlaging varieert afhankelijk van de omzetting en derhalve van de uitvoeringsomstandigheden en van de voeding.

Behandeling van het effluent dat afkomstig is uit trap (a)

5 In een voorkeursuitvoeringsvorm kan het effluent dat afkomstig is van de hydroisomerisatie-omzettingstrap (a) in zijn geheel worden behandeld in de ontparaffineringstrap (b). In een variant kan het worden onderworpen aan een afscheiding van tenminste een gedeelte (en bij voorkeur tenminste een belangrijk 10 gedeelte) van de lichte gassen die waterstof en eventueel ook koolwaterstofverbindingen met ten hoogste 4 koolstofatomen omvatten. Waterstof kan tevoren worden afgescheiden. De uitvoeringsvorm (uitgesloten variant), met doorvoer in trap (b) van het gehele effluent van (a) is economisch belangwekkend, omdat een 15 enkele destillatie-eenheid wordt toegepast na afloop van het proces. Bovendien wordt na de laatste destillatie (na katalytische ontparaffinering of latere behandelingen) een tegen grote koude bestendige gasolie verkregen.

Met voordeel wordt, in een andere uitvoeringsvorm, het uit 20 trap (a) afkomstige effluent gedestilleerd om de lichte gassen en eveneens tenminste een residu dat de verbindingen met kookpunt groter dan tenminste 340°C bevat af te scheiden. Het betreft bij voorkeur een atmosferische destillatie.

Men kan met voordeel destilleren om verschillende fracties te 25 verkrijgen (benzine, kerosine, gasolie bijvoorbeeld), met kookpunt van ten hoogste 340°C en een fractie (genaamd residu) met beginkookpunt groter dan tenminste 340°C en beter groter dan 350°C en bij voorkeur tenminste 370°C of 380°C.

Volgens een voorkeursvariant van de uitvinding zal deze 30 fractie (residu) daarna worden behandeld in de katalytische ontparaffineringstrap, d.w.z. zonder te worden onderworpen aan destillatie onder vacuüm. In een andere variant echter kan men een destillatie onder vacuüm toepassen.

In een uitvoeringsvorm die meer gericht is op een productie 35 van gemiddelde destillatieproducten, en nog steeds volgens de uitvinding, is het mogelijk om een gedeelte van het residu dat afkomstig is van de scheidingstrap terug te voeren naar de reactor die de omzetting-hydroisomerisatiekatalysator bevat om het om te zetten en de productie van gemiddelde destillatieproducten te 40 vergroten.

In het algemeen noemt men in deze tekst gemiddelde destillatieproducten de fractie(s) met beginkookpunt van tenminste 150°C en die tenslotte gaat tot het residu, d.w.z. in het algemeen tot 340°C, 350°C of bij voorkeur lager dan 370°C of 380°C.

5 Het uit trap (a) afkomstige effluent kan, voor of na destillatie, worden onderworpen aan andere behandelingen zoals bijvoorbeeld een extractie van tenminste een gedeelte van de aromatische verbindingen.

**Trap (b): Katalytische ontparaffinering met waterstof**

10 Een gedeelte van tenminste het uit trap (a) afkomstige effluent, waarbij het effluent eventueel is onderworpen aan de hierboven beschreven scheidingen en/of behandelingen, wordt daarna onderworpen aan een katalytische ontparaffineringstrap in aanwezigheid van waterstof en van een katalysator voor de 15 ontparaffinering in aanwezigheid van waterstof die een zuurfunctie, een hydro-dehydrogenerende metaalfunctie en tenminste een matrix omvat.

Opgemerkt wordt dat de verbindingen die koken boven tenminste 340°C altijd worden onderworpen aan de katalytische 20 ontparaffinering.

**De katalysator**

De zuurfunctie wordt gewaarborgd door tenminste een moleculaire zeef en bij voorkeur een moleculaire zeef waarvan het microporeuze systeem tenminste een hoofdtype van kanalen bezit 25 waarvan de openingen zijn gevormd door ringen die 9 of 10 atomen T bevatten. De atomen T zijn de voor de moleculaire zeef samenstellende tetraëdrische atomen en kunnen bestaan uit tenminste een der elementen die aanwezig zijn in de groep van de atomen (Si, Al, P, B, Ti, Fe, Ga). In de ringen die de openingen van de kanalen 30 vormen worden de atomen T, zoals eerder bepaald, afgewisseld met een gelijk aantal zuurstofatomen. Het is derhalve hetzelfde om te zeggen dat de openingen bestaan uit ringen die 9 of 10 zuurstofatomen bevatten of zijn gevormd uit ringen die 9 of 10 atomen T bevatten.

35 De moleculaire zeef die aanwezig is in de samenstelling van de katalysator voor het ontparaffineren in aanwezigheid van waterstof kan eveneens andere soorten kanalen omvatten doch waarvan de openingen zijn gevormd uit ringen die tenminste 10 atomen T of zuurstofatomen bevatten.

De moleculaire zeef die aanwezig is in de samenstelling van de katalysator bezit bij voorkeur voorts een overbruggingsgrootte, afstand tussen twee openingen van poriën, zoals eerder is bepaald, die ten hoogste  $0,75 \text{ nm}$  ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) bij voorkeur tussen  $0,50 \text{ nm}$  en  $0,75 \text{ nm}$ , met nog meer voorkeur tussen  $0,52 \text{ nm}$  en  $0,73 \text{ nm}$  bedraagt; dergelijke zeven maken het verkrijgen van goede katalytische rendementen in de trap van het ontparaffineren in aanwezigheid van waterstof mogelijk.

Het meten van de overbruggingsgrootte wordt uitgevoerd onder toepassing van een grafisch en moleculair model gereedschap zoals Hyperchem of Biosym, die het mogelijk maakt om het oppervlak van de betreffende moleculaire zeven te construeren en, rekening houdende met de ionenstralen van de in het rooster van de zeef aanwezige elementen, de overbruggingsgrootte te meten. De voorkeurskatalysator die geschikt is voor deze werkwijze kan eveneens worden gekenmerkt met een katalytische test genaamd test standaard voor de omzetting van zuiver n-decaan die wordt uitgevoerd onder een partiële waterstofdruk van  $450 \text{ kPa}$  en een partiële druk van  $n\text{-C}_{10}$  van  $1,2 \text{ kPa}$ , ofwel een totale druk van  $451,2 \text{ kPa}$  in een vast bed en met een constant debiet van  $n\text{-C}_{10}$  van  $9,5 \text{ ml/uur}$ , een totaal debiet van  $3,6 \text{ l/uur}$  en een katalysatormassa van  $0,2 \text{ g}$ . De reactie wordt uitgevoerd met dalende stroming. Het omzettingsgetal wordt geregeld door de temperatuur waarbij de reactie plaatsvindt. De aan de genoemde test onderworpen katalysator bestaat uit zuivere tabletvormige zeoliet en met  $0,5 \text{ gew.\%}$  platina.

Het n-decaan wordt in aanwezigheid van de moleculaire zeef en een hydro-dehydrogenerende functie onderworpen aan de hydroisomerisatiereacties die geisomeriseerde producten met 10 koolstofatomen zullen vormen, en hydrokraakreacties die leiden tot de vorming van producten die minder dan 10 koolstofatomen bevatten.

Onder deze omstandigheden moet een moleculaire zeef die wordt toegepast in de trap van de ontparaffinering met waterstof met de voorkeurskatalysator volgens de uitvinding de hierboven beschreven fysisch-chemische eigenschappen bezitten en leiden, voor een opbrengst aan geisomeriseerde producten van  $n\text{-C}_{10}$  van ongeveer 5 gew.% (het omzettingsgetal wordt geregeld door de temperatuur), tot een verhouding van 2-methylnonaan/5-methylnonaan die groter is dan 5 en bij voorkeur groter dan 7.

Het gebruik van aldus gekozen moleculaire zeven, onder de hierboven beschreven omstandigheden, uit de talrijke reeds bestaande moleculaire zeven, maakt in het bijzonder de productie van producten met laag vloeipunt en hoge viscositeitsindex mogelijk 5 met goede rendementen in het kader van de werkwijze volgens de uitvinding.

De moleculaire zeven die aanwezig kunnen zijn in de samenstelling van de voorkeurskatalysator voor de katalytische ontparaffinering met waterstof zijn bijvoorbeeld de volgende 10 zeolieten: ferrieriet, NU-10, EU-13, EU-1.

Bij voorkeur bestaan de moleculaire zeven die aanwezig zijn in de samenstelling van de katalysator voor de ontparaffinering in aanwezigheid van waterstof uit het samenstel dat wordt gevormd door ferrieriet en zeoliet EU-1.

15 In het algemeen omvat de katalysator voor de ontparaffinering met waterstof een zeoliet dat wordt gekozen uit de groep, bestaande uit NU-10, EU-1, EU-13, ferrieriet, ZSM-22, theta-1, ZSM-50, NU-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-23, ZSM-48, ISI-1, KZ-2, ISI-4, KZ-1.

Het gewichtsgehalte aan moleculaire zeef in de katalysator voor de 20 ontparaffinering met waterstof ligt tussen 1 en 90%, bij voorkeur tussen 5 en 90%, met nog meer voorkeur tussen 10 en 85%.

De toegepaste matrices voor het vormen van de katalysator zijn als voorbeeld en op niet beperkende wijze de gels van aluminiumoxide, de aluminiumoxiden, magnesiumoxide, de amorf 25 siliciumoxide-aluminiumoxiden, en hun mengsels. Technieken zoals extrusie, tabletvorming en vorming van dragees kunnen worden toegepast voor het uitvoeren van de vormingsbewerking.

De katalysator omvat eveneens een hydro-dehydrogenerende functie die bijvoorbeeld wordt gewaarborgd door tenminste een 30 element uit groep VIII en bij voorkeur tenminste een edelelement uit de groep bestaande uit platina en palladium. Het gewichtsgehalte aan niet-edelmetaal van groep VIII, ten opzichte van de uiteindelijke katalysator, ligt tussen 1 en 40%, bij voorkeur tussen 10 en 30%. In dit geval gaat het niet-edele metaal 35 vaak vergezeld van tenminste een metaal uit groep VI B (bij voorkeur Mo en W). Wanneer het tenminste een edelmetaal uit groep VIII betreft, is het gewichtsgehalte, ten opzichte van de uiteindelijke katalysator, lager dan 5%, bij voorkeur lager dan 3% en met nog meer voorkeur lager dan 1,5%.

Bij toepassing van de edelmetalen uit groep VIII, worden bij voorkeur platina en/of palladium aangebracht op de matrix.

De katalysator voor de ontparaffinering met waterstof volgens de uitvinding kan voorts 0 tot 20 gew.%, bij voorkeur 0 tot 10 5 gew.% (uitgedrukt in oxiden) fosfor bevatten. De combinatie van metaal(en) uit groep VI B en/of metaal(en) uit groep VIII met fosfor is bijzonder voordelig.

De behandeling

Een residu dat verkregen is na afloop van trap (a) en van de 10 destillatie en dat van belang is om te behandelen in deze trap (b) van de ontparaffinering met waterstof, bezit de volgende eigenschappen: het bezit een beginkookpunt groter dan 340°C en bij voorkeur groter dan 370°C, een vloeipunt van tenminste 15°C, een viscositeitsindex van 35 tot 165 (voor de ontparaffinering), bij 15 voorkeur tenminste gelijk aan 110 en met nog meer voorkeur lager dan 150, een viscositeit bij 100°C die groter dan of gelijk aan 3 cSt ( $\text{mm}^2/\text{s}$ ) is, een gehalte aan aromatische verbindingen lager dan 10 gew.%, een stikstofgehalte kleiner dan 10 gew.dpm, een zwavelgehalte kleiner dan 50 gew.dpm of beter dan 10 gew.dpm.

20 De uitvoeringsomstandigheden waaronder de katalytische trap van de werkwijze volgens de uitvinding wordt uitgevoerd zijn de volgende:

- de reactietemperatuur ligt tussen 200 en 500°C en bij voorkeur tussen 250 en 470°C, met voordeel 270-430°C;
- 25 - de druk ligt tussen 0,1 (of 0,2) en 25 MPa ( $10^6 \text{ Pa}$ ) en bij voorkeur tussen 1,0 en 20 MPa;
- de snelheid per volumedeel per uur (vvh uitgedrukt in volume van de ingespoten voeding per volume-eenheid van de katalysator en per uur) ligt tussen ongeveer 0,05 en 30 ongeveer 50 en bij voorkeur tussen ongeveer 0,1 en ongeveer 20  $\text{uur}^{-1}$  en met nog meer voorkeur tussen 0,2 en 10  $\text{uur}^{-1}$ .

Zij worden gekozen om het gewenste vloeipunt te verkrijgen.

Het contact tussen de voeding en de katalysator wordt 35 uitgevoerd in aanwezigheid van waterstof. Het waterstofgehalte dat wordt toegepast en uitgedrukt in liters waterstof per liter voeding, ligt tussen 50 en ongeveer 2000 l waterstof per liter voeding en bij voorkeur tussen 100 en 1500 l waterstof per liter voeding.

Het verkregen effluent

Het effluent na afloop van trap (b) van de ontparaffinering met waterstof, wordt gevoerd in de destillatieketen, die bij voorkeur een atmosferische destillatie en een destillatie onder vacuüm omvat, die dient om de omzettingsproducten met kookpunt lager dan 340°C en bij voorkeur lager dan 370°C, (en die in het bijzonder die welke zijn gevormd tijdens de katalytische trap van de ontparaffinering met waterstof omvat) af te scheiden, en de fractie af te scheiden die de basisolie vormt en waarvan het beginkookpunt groter is dan tenminste 340°C en bij voorkeur groter dan of gelijk aan 370°C.

Dit gedeelte van de destillatie onder vacuüm maakt het overigens mogelijk om verschillende kwaliteiten van oliën af te scheiden.

Bij voorkeur wordt het effluent, voor dat het wordt gedestilleerd, na afloop van trap (b) van de katalytische ontparaffinering met waterstof, tenminste gedeeltelijk en bij voorkeur in zijn geheel, gevoerd over een hydrofinishing katalysator in aanwezigheid van waterstof om een krachtige hydrogenering van de aromatische verbindingen die nadelig zijn voor de stabiliteit van de oliën en van de destillatieproducten uit te voeren. De zuurgraad van de katalysator dient echter voldoende laag te zijn om niet te leiden tot de vorming van kraakproducten met kookpunt lager dan 340°C om de uiteindelijke opbrengsten, in het bijzonder aan oliën, niet te verminderen.

De in deze trap toegepaste katalysator omvat tenminste een metaal uit groep VIII en/of tenminste een element uit groep VI B van het Periodiek Systeem. De sterke metaalfuncties: platina en/of palladium, of de combinaties nikkel-wolfraam, nikkel-molybdeen worden bij voorkeur toegepast voor het uitvoeren van een krachtige hydrogenering van de aromatische verbindingen.

Deze metalen zijn afgezet en gedispergeerd op een amorfie of kristallijne drager van het oxidetype, zoals bijvoorbeeld de aluminiumoxides, de siliciumoxides, de siliciumoxide-aluminiumoxides.

De hydrofinishing katalysator (HDF) kan eveneens tenminste een element uit groep VII A van het Periodiek Systeem der Elementen bevatten. Bij voorkeur bevatten deze katalysators fluor en/of chloor.

De gewichtshoeveelheden van de metalen liggen tussen 10 en 30% in het geval van de niet-edele metalen en lager dan 2%, bij voorkeur tussen 0,1 en 1,5%, en met nog meer voorkeur tussen 0,1 en 1,0% in het geval van de edelmetalen.

5 De totale hoeveelheid halogeen ligt tussen 0,02 en 30 gew.%, met voordeel 0,01 tot 15 gew.%, ofwel tot 0,01 tot 10 gew.%, bij voorkeur 0,01 tot 5 gew.%.

Van de katalysators die kunnen worden toegepast in deze hydrofinishing trap, en die leiden tot uitstekende opbrengsten, en 10 in het bijzonder voor het verkrijgen van medicinale oliën kunnen de katalysators worden genoemd die tenminste een edelmetaal uit groep VIII (bijvoorbeeld platina) en tenminste een halogeen (chloor en/of fluor) bevatten, waarbij de combinatie chloor en fluor de voorkeur verdient.

15 De uitvoeringsomstandigheden waarbij de hydrofinishing trap van de werkwijze volgens de uitvinding wordt uitgevoerd zijn als volgt:

- de reactietemperatuur ligt tussen 180 en 400°C en bij voorkeur tussen 210 en 350°C, met voordeel 230-320°C;
- de druk ligt tussen 0,1 en 25 MPa (106 Pa) en bij voorkeur tussen 1,0 en 20 MPa;
- de snelheid per volumedeel per uur (vvh uitgedrukt in volume van de ingespoten voeding per volume-eenheid van de katalysator en per uur) ligt tussen ongeveer 0,05 en 25 ongeveer 100 en bij voorkeur tussen ongeveer 0,1 en ongeveer 30  $\text{uur}^{-1}$ .

Het contact tussen de voeding en de katalysator wordt uitgevoerd in aanwezigheid van waterstof. Het waterstofgehalte dat 30 wordt toegepast en uitgedrukt wordt in liter waterstof per liter voeding ligt tussen ongeveer 50 en ongeveer 2000 l waterstof per liter voeding en bij voorkeur tussen 100 en 1500 l waterstof per liter voeding.

Met voordeel is de temperatuur van de hydrofinishing trap 35 (HDF) lager dan de temperatuur van de katalytische ontparaffineringstrap met waterstof (HDPC). Het verschil  $T_{\text{HDPC}} - T_{\text{HDF}}$  ligt in het algemeen tussen 20 en 200, en bij voorkeur tussen 30 en 100°C. Het effluent na afloop van de HDF wordt gevoerd in de destillatieketen.

De producten

De volgens deze werkwijze verkregen basisoliën bezitten een vloeipunt lager dan -10°C, een VI groter dan 95, bij voorkeur groter dan 110 en met nog meer voorkeur groter dan 120, een viscositeit van tenminste 3,0 cSt bij 100°C, een ASTM kleur lager dan 1 en een stabiliteit tegen UV zodanig dat de toename van de ASTM kleur ligt tussen 0 en 4 en bij voorkeur tussen 0,5 en 2,5.

De UV stabiliteitstest afgestemd op de werkwijzen ASTM D925-55 en D1148-55, geeft een snelle methode om de stabiliteit van smeeroliën die zijn blootgesteld aan een bron van ultraviolette stralen te vergelijken. De testkamer bestaat uit een metalen omhulling die is voorzien van een draaiplateau waarop de oliemonsters worden aangebracht. Een lamp die dezelfde ultraviolette stralen levert als die van het zonlicht en is geplaatst in de top van de testkamer wordt naar onderen gericht op de monsters. Onder de monsters bevindt zich een standaard olie met bekende UV eigenschappen. De ASMT D1500 kleur van de monsters werd bepaald bij t=0, daarna na 45 uren belichten bij 55°C. De resultaten zijn overgeschreven voor het standaardmonster en de testmonsters op de volgende wijze:

- a) beginkleur ASTM D1500,
- b) eindkleur ASTM D1500
- c) toename van de kleur,
- d) troebel,
- e) neergeslagen.

Een ander voordeel van de werkwijze volgens de uitvinding is dat het mogelijk is om zeer lage hoeveelheden aan aromatische verbindingen te verkrijgen, lager dan 2 gew.%, bij voorkeur 1 gew.% en nog beter minder dan 0,05 gew.%) en zelfs te komen tot de productie van zuivere oliën van medicinale kwaliteit die hoeveelheden aan aromatische verbindingen lager dan 0,01 gew.% bezitten. Deze oliën bezitten UV absorptiewaarden bij 275, 295 en 300 nanometer die lager zijn dan 0,8, 0,4 respectievelijk 0,3 (methode ASTM D2008) en een Saybolt kleur die ligt tussen 0 en 30.

Op bijzonder belangwekkende wijze maakt de werkwijze volgens de uitvinding het derhalve eveneens mogelijk om zuivere medicinale oliën te verkrijgen. De zuivere medicinale oliën zijn minerale oliën die worden verkregen door een krachtige raffinering van aardolie, hun kwaliteit is onderworpen aan verschillende

reglementen die hun onschadelijkheid voor farmaceutische toepassingen beogen te garanderen, zij zijn vrij van giftigheid en worden gekenmerkt door hun dichtheid en hun viscositeit. De zuivere medicinale oliën omvatten voornamelijk verzedigde 5 koolwaterstoffen, zij zijn chemisch inert en hun gehalte aan aromatische koolwaterstoffen is gering. Een bijzondere aandacht is gericht op aromatische verbinding en in het bijzonder op 6 aromatische polycyclische koolwaterstoffen (P.A.H. voor de Angelsaksische afkorting van polycyclic aromatic hydrocarbons) die 10 giftig zijn en aanwezig in concentraties van een deel per miljard in gew. delen van de aromatische verbindingen in de zuivere olie. De controle van het totale gehalte aan aromatische verbindingen kan worden uitgevoerd volgens de methode van ASTM D2008, deze UV adsorptietest bij 275, 292 en 300 nanometer maakt het mogelijk om 15 een lage adsorptie te controleren, respectievelijk op 0,8, 0,4 en 0,1 (d.w.z. dat de zuivere oliën gehalten aan aromatische verbindingen lager dan 0,01 gew.% bezitten). Deze metingen worden uitgevoerd met concentraties van 1 g olie per liter, in een houder van 1 cm. De zuivere oliën die in de handel worden gebracht zijn 20 verschillend door hun viscositeit doch eveneens door hun ruwe oorsprong die paraffinisch of nafténisch kan zijn, deze twee parameters kunnen verschillen geven zowel in de fysisch-chemische eigenschappen van de betreffende zuivere oliën, doch eveneens in hun chemische samenstelling.

25 Momenteel bevatten de oliefracties, die ofwel afkomstig zijn van de directe destillatie van een ruwe aardolie gevuld door een extractie van de aromatische verbindingen met een oplosmiddel, ofwel afkomstig zijn van het katalytische hydroraffinageproces of het hydrokraakproces, nog niet verwaarloosbare hoeveelheden aan 30 aromatische verbindingen. In het huidige wetgevende kader van het merendeel van de geïndustrialiseerde landen moeten de zuivere medicinaal genoemde oliën een gehalte aan aromatische verbindingen bezitten dat lager is dan een drempelwaarde die is gesteld door de wetgeving van elk van deze landen. De afwezigheid van deze 35 aromatische verbindingen in de oliefracties blijkt uit een specificatie van de Saybolt kleur die tenminste 30 (+30) moet zijn, een maximale UV absorptiespecificatie die lager moet zijn dan 1,60 bij 275 nm met een zuiver product in een houder van 1 cm en een maximale absorptiespecificatie van de met DMSO geëxtraheerde 40 producten die lager moet zijn dan 0,1 voor de Amerikaanse markt

(Food and Drug Administration, norm nr. 1211145). Deze laatste test bestaat uit het specifiek extraheren van de polycyclische aromatische koolwaterstoffen met behulp van een polair oplosmiddel, meestal DMSO, en het controleren van hun gehalte in het extract met 5 een UV absorptiemeting in het gebied van 260-350 nm.

Tekeningen

De uitvinding zal worden toegelicht met de fig. 1 tot 3, die verschillende uitvoeringsvormen voor de behandeling van een voeding, bijvoorbeeld afkomstig van het Fischer-Tropsch proces of 10 van een hydrokraakresidu, volgens de uitvinding tonen.

Figuur 1

In fig. 1 komt de voeding via leiding (1) in een waterstofbehandelingszone (2) (die kan bestaan uit een of meer reactors, en een of meer katalytische bedden met een of meer 15 katalysators omvatten) waarin de waterstof binnenstroomt (via leiding (3)) en waar de behandelingstrap met waterstof wordt uitgevoerd.

De met waterstof behandelde voeding wordt overgebracht via leiding (4) in de hydroisomerisatiezone (7) (die kan bestaan uit 20 een of meer reactors, en een of meer katalytische bedden van een of meer katalysators omvatten) waar, in aanwezigheid van waterstof, de hydroisomerisatietrap (a) wordt uitgevoerd. Waterstof kan worden toegevoerd via leiding (8).

In deze figuur wordt, voordat de te hydroisomeriseren voeding 25 wordt toegevoerd in zone (7) deze bevrijd van een groot gedeelte van zijn water in kolf (5), waarbij het water wegstroomt via leiding (6) en eventueel ammoniak en zwavelwaterstof  $H_2S$ , in het geval dat de voeding die binnenkomt via leiding 1 zwavel en stikstof bevat.

30 Het uit de zone (7) afkomstige effluent wordt gevoerd via leiding (9) in een kolf (10) voor de scheiding van waterstof dat wordt ontrokken via leiding (11), het effluent wordt daarna gedestilleerd bij atmosferische druk in kolom (12) waar in de top via leiding (13) een lichte fractie wordt ontrokken die de 35 verbindingen met ten hoogste 4 koolstofatomen bevat en die met een lager kookpunt.

Men verkrijgt eveneens tenminste een benzinefractie (14) en tenminste een fractie van een gemiddeld destillatieproduct (kerosine (15) en gasolie (16) bijvoorbeeld).

In de bodem van de kolom verkrijgt men een fractie die de verbindingen met kookpunt hoger dan tenminste 340°C bevat. Deze fractie wordt gevoerd via leiding (17) naar zone (18) voor de katalytische ontparaffinering.

5 Zone (18) voor de katalytische ontparaffinering (die een of meer reactors, een of meer katalytische bedden met een of meer katalysators omvat) ontvangt eveneens waterstof via leiding (19) voor het uitvoeren van trap (b) van de werkwijze.

Het verkregen effluent dat wegstromt via leiding (20) wordt  
10 gescheiden in een destillatieketen die naast kolf (21) voor het afscheiden van waterstof via leiding (22), een kolom voor de atmosferische destillatie (23) en een kolom voor destillatie onder vacuüm (24) omvat die het via leiding (25) overgebrachte residu van  
15 de atmosferische destillatie behandelt, welk residu een beginkookpunt bezit groter dan 340°C.

Na afloop van de destillaties verkrijgt men als producten een oliefractie (leiding 26) en fracties die veel lager koken, zoals gasolie (leiding 27), kerosine (leiding 28), benzine (leiding 29); waarbij de lichte gassen worden afgevoerd via leiding (30) uit de  
20 kolf voor de atmosferische destillatie en via leiding (31) uit de kolom voor de destillatie onder vacuüm.

Het effluent dat wegstromt via leiding (20) kan met voordeel worden gevoerd in een (niet weergegeven) hydrofinishing zone (die een of meer reactors, een of meer katalytische bedden met een of  
25 meer katalysators omvat). Waterstof kan indien nodig in deze zone worden toegevoegd. Het wegstromende effluent wordt dan overgebracht in de kolf (21) en de beschreven destillatieketen.

Om de figuur niet te beladen is de terugvoer van waterstof niet weergegeven, wat plaatsvindt van kolf (10) naar de behandeling  
30 met waterstof en/of hydroisomerisatie, en/of van kolf (21) naar de ontparaffinering en/of hydrofinishing.

#### Figuur 2

Dezelfde referentiecijfers van fig. 1 zijn hier weergegeven. In deze uitvoeringsvorm gaat het gehele effluent dat afkomstig is  
35 van de hydroisomerisatie-omzettingszone (7) (trap a) direct via leiding (9) in de katalytische ontparaffineringszone (18) (trap b).

#### Figuur 3

Op dezelfde wijze als hierboven zijn de verwijzingscijfers van fig. 1 aangehouden. In deze uitvoeringsvorm ondergaat het  
40 effluent dat afkomstig is uit de hydroisomerisatie-omzettingszone

(7) (trap a) in kolf (32) een scheiding van tenminste een gedeelte van de lichte gassen (waterstof en koolwaterstofverbindingen met ten hoogste 4 koolstofatomen) bijvoorbeeld door flitsverdampen. De afgescheiden gassen worden ontrokken via leiding (33) en het resterende effluent wordt gevoerd via leiding (34) in de katalytische ontparaffineringszone (18).

Men ziet dat in de figuren 1, 2 en 3 een scheiding is voorzien op het effluent dat afkomstig is van de katalytische ontparaffineringszone (18). Deze scheiding kan niet worden uitgevoerd wanneer het effluent later wordt behandeld in een hydrofinishing zone, waarbij de scheiding dan goed kan worden uitgevoerd na deze behandeling.

Het betreft hier de scheiding die wordt uitgevoerd in de kolven of kolommen (21, 23, 24).

15 Voorbeeld 1: Bereiding van katalysator Al volgens de uitvinding

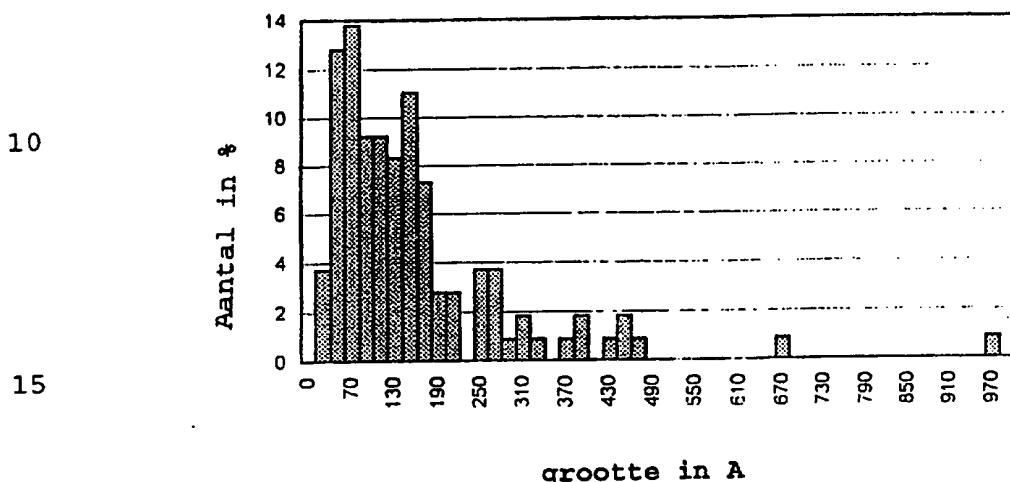
De drager is een siliciumoxide-aluminiumoxide, toegepast in de vorm van geëxtrudeerde producten. Het bevat 29,3 gew.% siliciumoxide  $\text{SiO}_2$  en 70,7 gew.% aluminiumoxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Het siliciumoxide-aluminiumoxide bezit, voor toevoeging van het edelmetaal, een oppervlak van  $330 \text{ m}^2/\text{g}$  en het totale poriënvolume daarvan is  $0,87 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

De overeenkomende katalysator A wordt verkregen na impregneren van het edelmetaal op de drager. Het platinazout  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  wordt opgelost in een hoeveelheid oplossing die overeenkomt met het totale te impregneren poriënvolume. De vaste stof wordt daarna gecalcineerd gedurende 2 uren onder vochtige lucht (partiële druk van  $\text{H}_2\text{O} = 0,15 \text{ bar}$ ) bij  $550^\circ\text{C}$ . Het platinagehalte is 0,60 gew.%. Het poriënvolume, gemeten met de katalysator, is gelijk aan  $0,82 \text{ cm}^3/\text{g}$ , het BET oppervlak, gemeten met de katalysator, gelijk aan  $287 \text{ m}^2/\text{g}$  en de gemiddelde diameter van de mesoporiën, gemeten met de katalysator, is 7 nm. Het poriënvolume dat overeenkomt met poriën waarvan de diameter ligt tussen 4 nm en 10 nm is  $0,37 \text{ cm}^3/\text{g}$  ofwel 44% van het totale poriënvolume. De dispersie van het platina, gemeten door  $\text{H}_2/\text{O}_2$  titratie is 19%. De resultaten die werden verkregen door plaatselijke analyses met de clichés van de transmissie-elektronenmicroscopie geven een verdeling aan van de deeltjes met edelmetaal waarvan de fractie kleiner dan 2 nm sporen van Pt weergeeft, van ten hoogste 2 gew.% metaal. Het histogram van de

fractie van de deeltjes waarvan de grootte groter is dan 2 nm is weergegeven in onderstaande figuur. Dit histogram toont aan dat de deeltjes die een grootte bezitten die ligt in het traject van de grootte van  $13 \pm 6$  nm tenminste 70% vormt van het aantal deeltjes.

5

Histogram van de Pt deeltjes op katalysator A



VOORBEELD 2: Evaluatie van katalysator A1 bij de  
20 hydroisomerisatie van een Fischer-Tropsch voeding, gevolgd door een scheiding en een katalytische ontparaffinering

De katalysator van de bereiding die is beschreven in Voorbeeld 1 wordt toegepast om een voeding van alkanen die afkomstig is van de Fischer-Tropsch synthese te hydroisomeriseren 25 om oliën te verkrijgen. Om de hydroisomerisatiekatalysators direct te kunnen toepassen werd de voeding tevoren met waterstof behandeld en het gehalte aan zuurstof gebracht onder 0,1 gew.%. De belangrijkste eigenschappen van de met waterstof behandelde voeding zijn de volgende:

|    |                      |        |
|----|----------------------|--------|
| 30 | beginpunt            | 170°C  |
|    | 10's punt            | 197°C  |
|    | 50's punt            | 350°C  |
|    | 90%'s punt           | 537°C  |
|    | eindpunt             | 674°C  |
| 35 | fractie 380* (gew.%) | 42     |
|    | vloeipunt            | + 73°C |
|    | dichtheid (20/4)     | 0,787  |

De eenheid voor de katalytische test omvat een reactor met een vast bed, met stijgende circulatie van de voeding ("up-flow"),

10153354

waarin 80 ml katalysator is gebracht. De katalysator wordt dan onderworpen aan een atmosfeer van zuivere waterstof bij een druk van 10 MPa om de reductie van platinaoxide tot metallisch platina te waarborgen, daarna wordt tenslotte de voeding ingespoten. De 5 totale druk is 10 MPa, het waterstofdebiet is 1000 liter gasvormige waterstof per liter ingespoten voeding, de volumesnelheid per uur is 2  $\text{uur}^{-1}$  en de reactietemperatuur 350°C. Na de reactie worden de effluenten gefractioneerd in lichte producten (benzine PI-150°C), gemiddelde destillatieproducten (150-380°C) en residu (380+°C).

10 Het residu wordt dan ontparaffineerd in een tweede reactor met stijgende circulatie van de voeding ("up-flow"), waarin 80 ml katalysator wordt gebracht die 80 gew.% van een ferrieriet zeoliet met Si/Al verhouding = 10,2 en 20 gew.% aluminiumoxide alsmede 0,6 gew.% Pt bevat. De katalysator wordt dan ontworpen aan een 15 atmosfeer van zuivere waterstof bij een druk van 10 MPa om de reductie van platinaoxide in metallisch platina te waarborgen, daarna wordt tenslotte de voeding ingespoten. De totale druk is 10 MPa, het waterstofdebiet is 1000 l gasvormige waterstof per liter ingespoten voeding, de volumesnelheid per uur is 1  $\text{uur}^{-1}$  en de 20 reactietemperatuur 350°C. Na reactie worden de effluenten gefractioneerd in lichte producten (benzine PI-150°C), gemiddelde destillatieproducten (150-380°C) en residu (380+°C).

De eigenschappen van de verkregen olie zijn gemeten.

In de volgende tabel zijn de opbrengsten weergegeven voor de 25 verschillende fracties en de eigenschappen van de oliën die direct werden verkregen met de voeding en met de met katalysator Al (volgens de uitvinding) gehydroisomeriseerde effluenten die daarna katalytisch waren ontparaffineerd.

|   |                                  |   |
|---|----------------------------------|---|
|   | Met waterstof behandelde voeding | Gehydroisomeriseerd en katalytisch ontparaffineerd effluent |
| Katalysator                               | /                                | A1  |
| Ontparaffinering                          | Met oplosmiddel -20°C            | Katalytisch ontparaffineerd volgens het voorbeeld           |
| Dichtheid van de effluenten bij 15°C      | 0,790                            | 0,779   |
| Gew.% 380°/effluenten                     | 58                               | 69  |
| Gew.% 380°/effluenten                     | 42                               | 31  |
| Kwaliteit van het residu 380°             |                                  |   |
| Opbrengst van de ontparaffinering (gew.%) | 6                                | 59  |
| Opbrengst olie/voeding                    | 2,5                              | 18,3  |
| Kwaliteit van de olie                     |                                  |   |
| VI (viscositeits-index)                   | 143                              | 140   |
| Verdeling in fracties                     |                                  |   |
| PI-150                                    | 0                                | 12  |
| 150-380                                   | 58                               | 57  |
| 380°                                      | 42                               | 31  |
| Netto omzetting in 380° (%)               | /                                | 26,2  |

\*het toegepaste oplosmiddel is methylisobutylketon

Men ziet zeer duidelijk dat de niet-gehydroisomeriseerde en met oplosmiddel bij -20°C ontparaffineerde voeding een bijzonder 5 lage opbrengst aan olie bezit terwijl de opbrengst aan olie na de hydroisomerisatie en katalytische ontparaffineringsbewerking veel hoger is.

VOORBEELD 3: Evaluatie van katalysator A1 tijdens een test die wordt uitgevoerd om gemiddelde destillatieproducten te 10 produceren

Men gaat op dezelfde wijze te werk als in Voorbeeld 2, met dezelfde voeding, doch de uitvoeringsomstandigheden met de eerste reactor die katalysator A1 bevat zijn gewijzigd.

De totale druk is 9 MPa, het waterstofdebiet is 1000 l gasvormige waterstof per liter ingespoten voeding, de volumesnelheid per uur is 1 uur<sup>-1</sup> en de reactietemperatuur 355°C. Na de reactie worden de effluenten gefractioneerd in lichte producten (benzine PI-150°C), kerosine (150-250°C), gasolie (250-380°C) en residu (380+).

Hierna zijn de opbrengsten en de eigenschappen voor de verschillende fracties van de met katalysator Al gehydroisomeriseerde effluenten weergegeven.

10 Verdeling in fracties: (gew.%)

|              |    |
|--------------|----|
| PI - 150°C:  | 18 |
| 150 - 250°C: | 29 |
| 250 - 380°C: | 43 |
| 380+:        | 10 |

15 Kwaliteit van de destillatieproducten:

|              |  |
|--------------|--|
| 150 - 250°C: | verdampingspunt: 48 mm<br>vriespunt: -31°C |
| 250 - 380°C: | cetaanindex: 62<br>vloeipunt: -20°C        |

20 Katalysator A1 maakt het derhalve mogelijk om goede rendementen aan gemiddelde destillatieproducten (gew.fracties 150-250°C + gew.fractie 250-380°C = 72 gew.%) uitgaande van een voeding van alkanen die afkomstig is van de Fischer-Tropsch synthese en de verkregen gemiddelde destillatieproducten bezitten een zeer goede 25 kwaliteit.

Voorbeeld 4

Het residu van het hydrokraken waarvan de eigenschappen zijn weergegeven in de volgende tabel wordt gevoerd in een reactor die een vast bed van katalysator A2, voor de hydroisomerisatie-30 omzetting bevat alsmede waterstof onder een totale druk van 12 MPa en in een volumeverhouding van H<sub>2</sub>/HC = 1000 Nl/Nl. De ruimtelijke snelheid is dan 1 uur<sup>-1</sup> op deze katalysator. De reactietemperatuur is 340°C.

Katalysator A2 bevat een drager die 28 gew.% SiO<sub>2</sub> en 72 gew.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bevat waarop 0,5 gew.% Pt is afgezet. De dispersie van Pt bedroeg 15%.

Het effluent wordt daarna gewonnen en gedestilleerd onder vacuüm om een fractie 380°C+ te winnen waarvan de eigenschappen zijn vermeld in de volgende tabel.

De 250-380°C fractie die overeenkomt met een gasoliefractie en die ontstaat uit de hydroisomerisatie-omzetting van het hydrokraakresidu bezit een vloeipunt van -20°C en een cetaanindex van 57, wat in feite een uitstekende gasolie is.

5 De fractie 380°C+ die hierboven is bereid wordt daarna gevoerd in een reactor die een vast bed van de hydroontparaffineringskatalysator bevat, alsmede waterstof onder een druk van 14 MPa en in een volumeverhouding van H<sub>2</sub>/HC = 1000 Nl/Nl. De ruimtelijke snelheid is dan 1 uur<sup>-1</sup> over deze katalysator. De 10 reactietemperatuur is 315°C. De hydro-ontparaffineringskatalysator bevat 0,5% Pt afgezet op een drager die 75% ferrieriet en 25% aluminiumoxide bevat.

Men brengt in een tweede reactor die na deze reactor is aangebracht, een hydrofinishing katalysator die 1 gew.% Pt, 1 gew. 15 F en 1 gew.% Cl op aluminiumoxide bevat. Het uit de hydroontparaffineringsreactor afkomstige product wordt in deze reactor gebracht die wordt gehouden op een temperatuur van 220°C. De druk is 14 MPa en het product circuleert met een ruimtelijke snelheid van 0,5 uur<sup>-1</sup>.

20 Het effluent wordt gewonnen en daarna wordt het gedestilleerd. De eigenschappen van het 380°C+ residu zijn vermeld in onderstaande Tabel.

Dit voorbeeld toont aan dat de combinatie van een omzettinghydroisomerisatietrap (trap a) en een katalytische 25 ontparaffineringstrap, leidt tot producten met hogere kwaliteit. In het bijzonder toont het aan dat trap (a) het mogelijk maakt om de viscositeit van de oliefractie (380°C+) te vergroten van 124 tot 136 zonder het vloeipunt voldoende te verlagen (zie tabel, kolommen 1 en 2). Deze omzetting die wordt gerealiseerd tijdens trap (b) die 30 het mogelijk maakt om een vloeipunt van -20°C te verkrijgen met de katalytische ontparaffineringskatalysator alsmede een Saybolt kleur van +30 die aan het product de kwaliteit van medicinale olie verleend (zie tabel, kolommen 2 en 3).

Tabel

|   | 1  | 2   | 3  |
|---|--|---|--|
|   | *Voeding=residu van het kraken met waterstof                                       | Trap (a)<br>i.e.<br>hydroisomerisatie-omzetting                     | Trap (b)<br>Hydrofinishing<br>i.e.<br>katalytische ontparaffinering + hydrofinishing |
| Reactietemperatuur °C                           | /  | 340   | 315      220   |
| P totaal (bars)                                 |  | 120   | 140      140   |
| Omwzetting in 380°C- (gew.%)                    | /  | 45  | /  |
| Zwavel (gew.dpm)                                | 9  | /   | /  |
| Stikstof (gew.dpm)                              | 1  | /   | /  |
| D15/4 van de voeding of van het totale effluent | 0,8421   | 0,8134  | 0,8117   |
| Gehalte aan 380°C+ in de voeding                | 88,5   | /   | /  |
| Fractie 380°C+                                  |  |   |  |
| Vloeipunt (°C)                                  | +42  | +38   | -20  |
| Kleur ASTM D1500                                | 2,7  | /   | /  |
| Fractie 380°C+ na behandeling                   | Fractie 380°C+ van het residu van het hydrokraken, ontparaffineerd met oplosmiddel | Fractie 380°C+ gehydroisomereerd en ontparaffineerd met oplosmiddel | Fractie 380°C+ gehydroisomereerd, katalytisch ontparaffineerd en hydrofinished       |
| VI  | 124  | 136   | 134  |
| V100°C (mm <sup>2</sup> /s)                     | 4,95   | 4,82  | 4,93   |
| Vloeipunt (°C)                                  | -18  | -18   | -20  |
| Saybolt kleur                                   | /  | /   | +30  |

| UV absorptie<br>(D2008) |   |   |         |
|-------------------------|---|---|---------|
| 260-280 nm              | / | / | 0,0006  |
| 280-290 nm              | / | / | 0,0005  |
| 290-300 nm              | / | / | 0,0004  |
| 300-360 nm              | / | / | 0,0002  |
| 360-400 nm              | / | / | <0,0001 |
| 300-330 nm              | / | / | 0,0003  |
| 330-350 nm              | / | / | <0,0001 |

Oplosmiddel = MIBK (methylisobutylketon)

\*Residu afkomstig van een hydrokraakproces dat een  
5 behandeling met waterstof gevolgd door een zeolitisch hydrokraken  
omvat.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de productie van oliën uitgaande van een koolwaterstofvoeding welke werkwijze omvat de volgende opeenvolgende trappen:

- (a) omzetting van de voeding met gelijktijdige hydroisomerisatie van tenminste een gedeelte van de n-alkanen van de voeding, waarbij de voeding een zwavelgehalte kleiner dan 1000 gew.dpm, een stikstofgehalte kleiner dan 200 gew.dpm, een gehalte aan metalen kleiner dan 50 gew.dpm, een zuurstofgehalte van ten hoogste 0,2 gew.%, bezit in aanwezigheid van een katalysator die tenminste een edelmetaal afgezet op een amorf zure drager bevat, waarbij de dispersie aan edelmetaal lager is dan 20%,  
5  
(b) katalytische ontparaffinering van tenminste een gedeelte van het uit trap (a) afkomstige effluent, in aanwezigheid van een katalysator die tenminste een hydro-dehydrogenerend element en tenminste een moleculaire zeef omvat.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij

- 20 - trap (a) wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 200-500°C, onder een druk van 2-25 MPa, met een ruimtelijke snelheid van 0,1-10 uur<sup>-1</sup>, in aanwezigheid van waterstof in een hoeveelheid tussen 1000-2000 l waterstof/l voeding,  
- trap (b) wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 200-500°C, onder een druk van 1-25 MPa, met een volumesnelheid per uur van 0,05-50 uur<sup>-1</sup>, en in aanwezigheid van 50-2000 l waterstof/l effluent die binnenkomt in trap (b).  
25

3. Werkwijze volgens conclusie 2, waarbij het totale effluent van trap (a) wordt behandeld in trap (b).

30 4. Werkwijze volgens elk der conclusies 1 of 2, waarbij het uit trap (a) afkomstige effluent wordt gedestilleerd om de lichte gassen en tenminste een residu dat de verbindingen met kookpunt groter dan tenminste 340°C bezit te scheiden, waarbij het residu wordt onderworpen aan trap (b).

35 5. Werkwijze volgens elk der voorgaande conclusies, waarbij het uit trap (b) afkomstige effluent wordt gedestilleerd om een olie af te scheiden die de verbindingen met kookpunt groter dan tenminste 340°C bezit.

6. Werkwijze volgens conclusie 5, die een atmosferische destillatie gevolgd door een destillatie onder vacuüm van het atmosferische residu omvat.

7. Werkwijze volgens elk der voorgaande conclusies, waarbij de aan trap (a) onderworpen voeding tevoren is onderworpen aan een behandeling met waterstof, daarna eventueel een afscheiding van water, ammoniak en zwavelwaterstof.

8. Werkwijze volgens elk der voorgaande conclusies, **met het kenmerk**, dat in de katalysator van trap (a) de fractie van de deeltjes van edelmetaal die een grootte kleiner dan 2 nm bezitten ten hoogste 2 gew.% van het edelmetaal dat is afgezet op de katalysator vormt.

9. Werkwijze volgens elk der voorgaande conclusies, **met het kenmerk**, dat in de katalysator van trap (a) tenminste 70% van de deeltjes van het edelmetaal een grootte groter dan 4 nm bezitten.

10. Werkwijze volgens elk der voorgaande conclusies, **met het kenmerk**, dat de drager wordt gekozen uit de groep, bestaande uit een siliciumoxide-aluminiumoxide, een gehalogeneerd aluminiumoxide, een met silicium gedoteerd aluminiumoxide, een aluminiumoxide-titaanoxidemengsel, een gesulfateerd zirkoonoxide, een met wolfraam gedoteerd zirkoonoxide, alleen of als mengsel.

11. Werkwijze volgens conclusie 9, **met het kenmerk**, dat de drager voorts tenminste een amorf matrix omvat die wordt gekozen uit de groep, bestaande uit aluminiumoxide, titaanoxide, siliciumoxide, boriumoxide, magnesiumoxide, zirkoonoxide, klei.

12. Werkwijze volgens elk der voorgaande conclusies, **met het kenmerk**, dat de drager bestaat uit een amorf siliciumoxide-aluminiumoxide.

13. Katalysator volgens elk der voorgaande conclusies, **met het kenmerk**, dat de drager 1-95 gew.% siliciumoxide en de katalysator 0,05-10 gew.% edelmetaal bevat.

14. Werkwijze volgens elk der voorgaande conclusies, **met het kenmerk**, dat het edelmetaal van de katalysator van trap (a) en het hydro-dehydrogenerende metaal van de katalysator van trap (b) worden gekozen uit de groep, bestaande uit platina en palladium.

15. Werkwijze volgens elk der voorgaande conclusies, waarbij de katalysator van trap (b) tenminste een moleculaire zeef omvat waarvan het microporeuze systeem tenminste een voornaamste type kanalen bezit met openingen van de poriën die 9 of 10 atomen T

1015035

bezitten, waarbij T wordt gekozen uit de groep, bestaande uit Si, Al, P, B, Ti, Fe, Ga, afgewisseld met een zelfde aantal zuurstofatomen, waarbij de afstand tussen twee openingen van toegankelijke poriën met 9 of 10 atomen T ten hoogste gelijk is aan 5 0,75 nm, en waarbij de zeef bij de n-decaantest een 2-methylnonaan/5-methylnonaanverhouding groter dan 5 bezit.

16. Werkwijze volgens conclusie 15, waarbij de zeef een zeoliet is die wordt gekozen uit de groep, bestaande uit Nu-10, EU-1, EU-13, ferrieriet, ZSM-22, theta-1, ZSM-50, ZSM-23, Nu-23, ZSM-10 35, ZSM-38, ZSM-48, ISI-1, KZ-2, ISI-4, KZ-1.

17. Werkwijze volgens conclusie 15 of 16, waarbij de katalysator van trap (b) voorts een edelmetaal gekozen uit platina en/of palladium, bevat.

18. Werkwijze volgens conclusie 17, waarbij het edelmetaal is 15 afgezet op een drager.

19. Werkwijze volgens een of meer der conclusies 15 tot 18, waarbij de katalysator voorts een metaal uit groep VI B bevat.

20. Werkwijze volgens een of meer der conclusies 15 tot 19, waarbij de katalysator voorts fosfor bevat.

21. Werkwijze volgens een of meer der voorgaande conclusies, waarbij het uit tra (b) afkomstige effluent wordt onderworpen aan een hydrofinishing trap voordat het wordt gedestilleerd.

22. Werkwijze volgens conclusie 21, waarbij de hydro-finishing katalysator platina, chloor en fluor bevat.

23. Werkwijze volgens conclusie 21 of 22, waarbij het verschil tussen  $T_{HDPC}$  (= temperatuur van de katalytische ontparaffineringstrap) en  $T_{HDF}$  (= temperatuur van de hydrofinishing trap) ligt tussen 20° en 200°C.

24. Werkwijze volgens conclusie 23, waarbij het verschil ligt 30 tussen 30° en 100°C.

25. Werkwijze volgens elk der voorgaande conclusies, waarbij de behandelde koolwaterstofvoeding tenminste 20 vol.% verbindingen bevat die koken boven 340°C.

26. Werkwijze volgens elk der voorgaande conclusies, waarbij 35 de behandelde koolwaterstofvoeding wordt gekozen uit de groep, bestaande uit de effluenten die afkomstig zijn van een Fischer-Tropsch eenheid, de vacuümdestillatieproducten die afkomstig zijn van de directe destillatie van het ruwe product, de vacuümdestillatieproducten die afkomstig zijn van

omzettingseenheden, de vacuümdestillatieproducten die afkomstig zijn van eenheden voor de extractie van aromatische verbindingen, de vacuümdestillatieproducten die afkomstig zijn van de ontzwaveling of omzetting met waterstof van atmosferische residuen en/of vacuümresiduen, gedesasfalteerde oliën, residuen van het hydrokraken of elk mengsel van de genoemde voedingen.

27. Medicinale smeerolie, verkregen volgens een werkwijze volgens een ofmeer der conclusies 21 tot 26, die een gehalte aan aromatische verbindingen van minder dan 0,1 gew.% bezit.

FIG.1

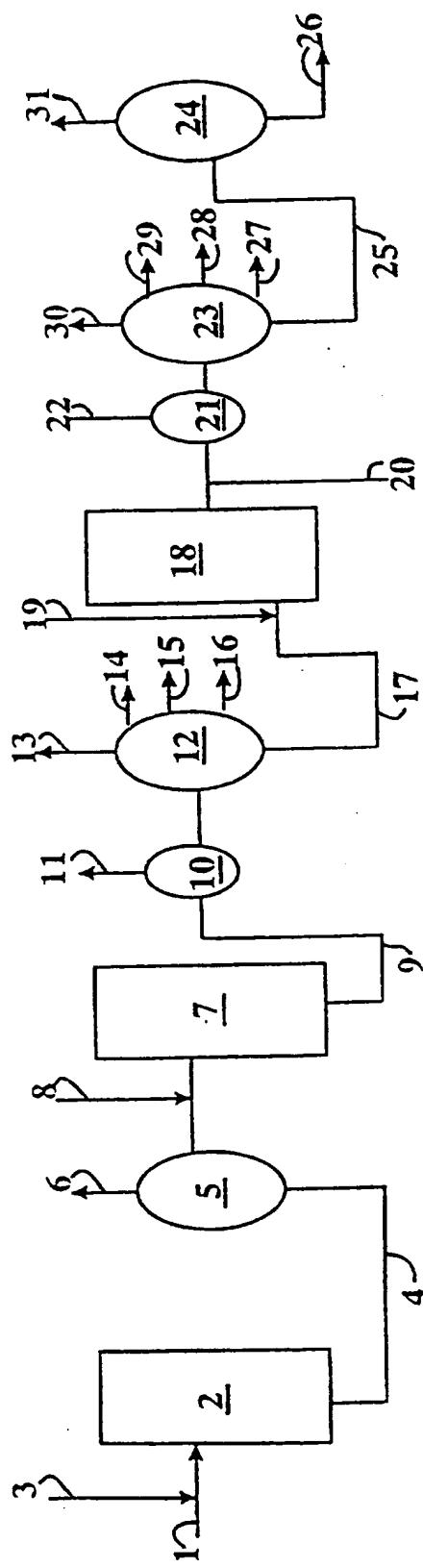
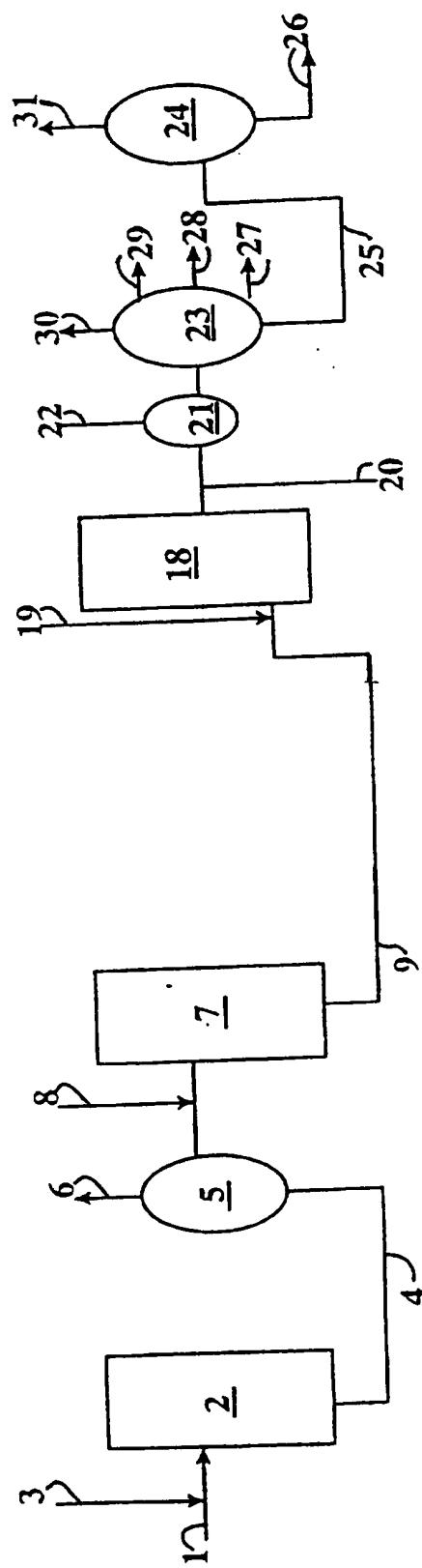
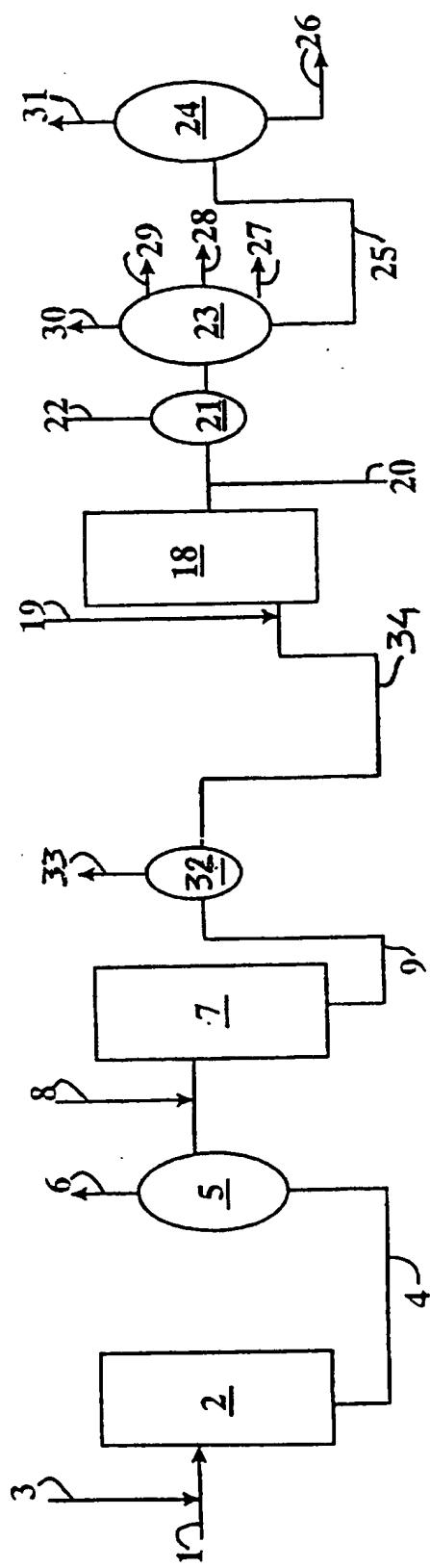


FIG. 2



1015035

FIG.3



1015035



# RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

**Octrooiaanvraag Nr.:**

NO 134704  
NL 1015035

| VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR   |  |   |
|--|--|---|
| Categorie  | Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde passages   | Van belang voor conclusie(s)Nr.: Internationale classificatie |
| X  | EP 0 776 959 A (SHELL INT RESEARCH)<br>4 Juni 1997 (1997-06-04)<br>* conclusies 1,4-6,8,10 *<br>* kolom 3, regel 43 - kolom 4, regel 10 *<br>* kolom 4, regel 37 - regel 46 *<br>* kolom 5, regel 16 - kolom 6, regel 7 *<br>* voorbeeld 3 * ----- | 1,3,5,7,<br>8,11,19<br>C10G45/62<br>C10G65/04<br>B01J23/38    |
| A  | WO 95 27020 A (INST FRANCAIS DU PETROL<br>;MIGNARD SAMUEL (FR); MARCHAL NATHALIE<br>(FR) 12 Oktober 1995 (1995-10-12)<br>* conclusies 1,2,4-15,17,1 * -----  | 1,4,<br>7-10,<br>12-14,17<br>B01J<br>C10G                     |
| Onderzochte gebieden van de techniek   |  |   |
| Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op :..... |  |   |
| Plaats van onderzoek   | Datum waarop het onderzoek werd voltooid   | Vooronderzoeker (EOB)   |
| 'S-GRAVENHAGE  | 17 November 2000   | De Herdt, O   |
| CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR   |  |   |
| X : op zichzelf van bijzonder belang   | T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding  |   |
| Y : van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie                             | E : andere octrooipublicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum  |   |
| A : achtergrond van de stand van de techniek   | D : in de aanvrage genoemd   |   |
| O : verwijzend naar niet op schrift gestelde van de techniek   | L : om andere redenen vermelde literatuur  |   |
| P : literatuur gepubliceerd tussen voorrang- en indieningsdatum  | & : lid van dezelfde octrooifamilie, corresponderende literatuur   |   |

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE  
HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK,  
UITGEVOERD IN DE OCTROOIAANVRAGE NR.**

NO 134704  
NL 1015035

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per  
De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door het Bureau voor de Industriële eigendom gegarandeerd; de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

17-11-2000

| In het rapport<br>genoemd octrooigeschrift | Datum van<br>publicatie | Overeenkomend(e)<br>geschrift(en) |             | Datum van<br>publicatie |
|--|-------------------------|-----------------------------------|-------------|-------------------------|
| EP 0776959 A                               | 04-06-1997              | AU                                | 705415 B    | 20-05-1999              |
|  |                         | AU                                | 7198896 A   | 05-06-1997              |
|  |                         | CA                                | 2191290 A   | 29-05-1997              |
|  |                         | CN                                | 1167811 A   | 17-12-1997              |
|  |                         | JP                                | 9221685 A   | 26-08-1997              |
| WO 9527020 A                               | 12-10-1995              | FR                                | 2718145 A   | 06-10-1995              |
|  |                         | CN                                | 1125960 A,B | 03-07-1996              |
|  |                         | DE                                | 69512017 D  | 14-10-1999              |
|  |                         | DE                                | 69512017 T  | 02-03-2000              |
|  |                         | EP                                | 0725810 A   | 14-08-1996              |
|  |                         | ES                                | 2138731 T   | 16-01-2000              |
|  |                         | JP                                | 8511302 T   | 26-11-1996              |
|  |                         | NO                                | 954877 A    | 30-11-1995              |
|  |                         | US                                | 5834522 A   | 10-11-1998              |
|  |                         | ZA                                | 9502674 A   | 30-09-1996              |

**THIS PAGE LEFT BLANK**